

流光放电等离子体在环保方面的应用

闫克平

广东杰特科技发展有限公司; 金华市中荷环保科技有限公司
EPS Group, Eindhoven University of Technology The Netherlands
K.Yan@TUE.NL

摘要: 本文介绍近期在流光放电低温等离子体产业化过程中的二个核心问题, 大容量的等离子体系统和等离子体处理工艺的优化。

1. 引言

就烟气净化而言, 传统方法是采用多种技术的串联组合, 分别对不同的污染物进行治理, 至今为止, 还未能采用简单经济的单一技术对烟气中的多种污染物同时处理。由于流光放电低温等离子体可有效地产生高能电子、离子、自由基 (如 O、OH、H) 等多种分子激发态, 放电等离子体在近二十年来一直被认为是下一代技术, 同时除去烟气中的多种污染物 [1]。灰尘在放电等离子体中荷电、收集。有害气体如 NO_x、SO₂、H₂S、HCl、二恶英、重金属(Hg)等在等离子体中氧化, 在有中和剂或吸收剂的情况下被吸收, 达到净化的目的。若使用氨中和剂, 副产物可为复合肥使用。然而要实现该技术的产业化, 需要解决的二个核心技术问题是大容量的等离子体系统和优化的等离子体处理工艺 [2, 3]。相信在今后的 10-30 年中, 等离子体烟气或废气净化会同电除尘器一样普及。不仅能除尘脱硫脱硝, 而且能治理有机气体 VOCs, 除去 HCl、HF、H₂S、二恶英、重金属 (如 Hg) 等, 同传统技术相比, 成本也许能减少几倍。对电力、建材、冶金、化工、轻工、电子等行业的锅炉、焚烧炉都有极好的应用前景。本文主要介绍对上述两个核心技术问题的近期研究。

2. 流光放电等离子体的特性及其供电电源

我们可以把正极性流光放电等离子体的发生分为两大类: 同步式和随机式, 它们的基本特性列于表 1。目前在荷兰、日本、韩国和中国都进行着 10-100 kW 工业性示范研究 [4]。同步式流光放电等离子体系统是基于 50-500 ns 的短脉冲电源, 主要的开关器件为火花式和磁压缩。随机式流光放电等离子体系统是基于高频交直流叠加电源 (AC/DC), 电源全部采用半导体开关器件。供电方式可采用耦合式, 也可采用直接式。图 1 和图 2 分别显示两套工业性等离子体系统, 不同的等离子体发生方法对应着不同的电源及反应器设计, 大功率的等离子体电源都是采用在直流基压上叠加短脉冲或叠加高频交流 [5]。

3. 流光放电等离子体的工业应用

3.1 下一代烟气净化系统

将来的烟气或废气净化系统需要能控制多种污染物 PM_{2.5}、SO_x、NO_x、Hg、PCDDs、PCDFs、VOCs 等。事实上几乎所有的燃烧器都产生这些污染物, 图 3 示意显示目前正在研究开发的下一代流光放电等离子体烟气净化系统, 它包括两套等离子体, 一套静电除尘器 (ESP) 或布袋除尘器

(BF), 或电袋组合除尘器。第一套干式等离子体反应器对烟气进行预处理氧化及烟尘调质, 提高电除尘器效率。利用第二套半湿式等离子体反应器实现从 SO_x 、 NO_x 到 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 的转换。等离子体产生的初始自由基主要是 O 、 OH 和 H , H 很快通过反应 $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$ 生成 HO_2 , OH (或 H) 与 O 的比例大约是 20% 比 80%。能耗大约为 $50 \text{ eV}/[\text{O}]$ [6]。烟气中的等离子体化学反应主要是与气相中 NO_x 的氧化及液相中 $\text{S}(\text{IV})$ 与 $\text{S}(\text{VI})$ 之间的转换有关, 图 4 及图 5 分别说明所关联的主要过程 [6, 7]。12, 000 Nm^3/h 工业性研究表明等离子体的能耗可以从以前意大利 ENEL 公司所报到的 10-15 Wh/Nm^3 降到 2-4 Wh/Nm^3 左右, 产物的 98% 为正盐, 等离子体的能耗在很大程度上依赖于 NO_x 的除去, 能耗一般在 20-200 $\text{eV}/[\text{NO}]$ 之间, 更详细的工业研究还在实施中。



图 1, 12,000 Nm^3/h 高频交直流叠加电源及等离子体反应器



图 2, 30 kW 短脉冲电源及等离子体反应器

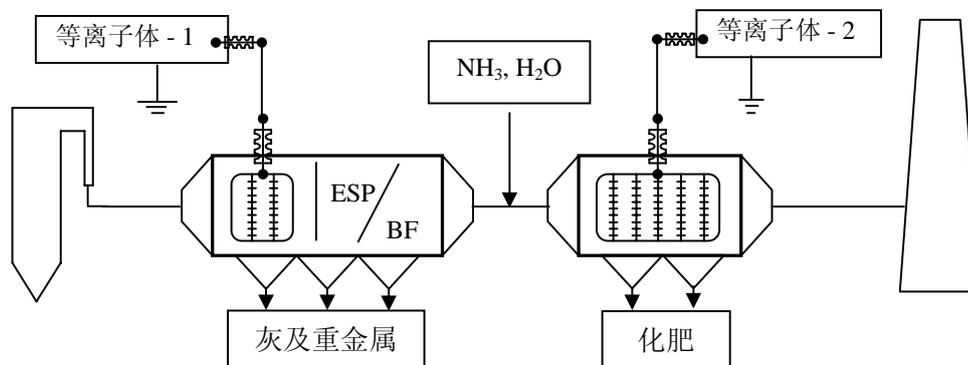


图 3, 下一代烟气净化系统

表 1. 同步式和随机式流光放电等离子体的特性比较

特性	同步式	随机式
电源	短脉冲	交直流叠加
流光放电频率	50 – 1500 Hz	1 – 130 kHz
电子能量	10 eV	10 eV
峰值电流	≤ 600 A/m	10 - 200 mA/streamer
峰值功率	≤ 600 MW/m	3 kW/streamer
流光速度	5.0×10^5 - 3.5×10^6 m/s	2.0×10^5 m/s
流光直径	100 - 200 μ m	20 – 50 μ m
离子电流与总电流之比	?	~ 20 %
一次流光放电能量	(3 J/m/pulse or 3mJ/streamer	0.3 mJ/streamer
流光放电时差	同步 2 - 5 ns/100mm	随机 20 ns -1 ms/100mm
优点	等离子体的功率密度 可调范围大	电源相对简单技术成熟
缺点	电源复杂有待开发	等离子体的功率密度 可调范围小
电源的估价及现状 (100 kW)	60 万(人民币) 试生产(中荷环保)	相对便宜 生产(杰特科技)
应用领域	高低温除尘及多种污染物的同时处理, 除臭, 灭菌, VOCs 处理, 水净化等	

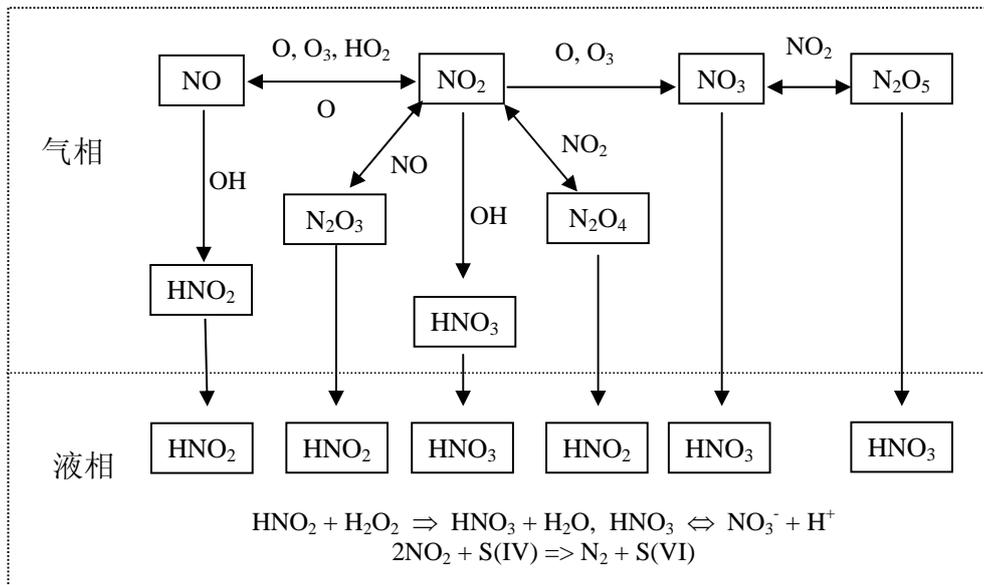


图 4, NOx 的等离子体氧化过程

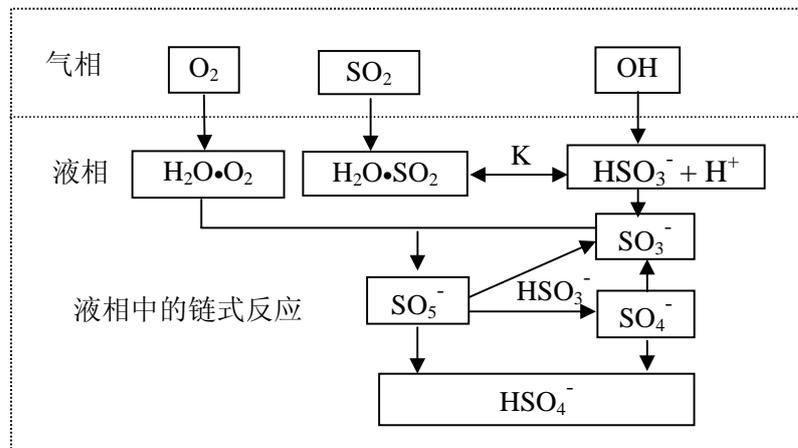


图 5, SOx 的等离子体氧化过程

3.2 空气中有机挥发性气体 VOCs 及臭气的净化处理

浓度低、风量大是治理有机挥发性气体 VOCs 及臭气的最大难处。传统的污染控制技术有各种洗刷过滤、稀释及燃烧、活性炭吸附、催化、静电除雾等, 一般来讲这些传统技术效果不佳经济性差, 浓度越低则成本越高。最近几年的研究表明采用等离子体同这些传统技术的组合不仅可以减少等离子体电耗, 而且能控制有害副产物的形成, 提高性能价格比 [1,3,8]。图 6 显示一 5000m³/h 移动式等离子体与金属网过滤器组合为一体的净化器。对空气中低浓度有机挥发性气体 VOCs 的治理, 能耗一般为 10-50 eV/分子, 大部份副产物为气溶胶。对食品工业、医药业、烟草业、工业车间等的除臭, 等离子体能耗一般在 0.1-0.5 Wh/m³左右, 处理时间在 10 ms-1.0 s 之间。这样低的能耗及如此短的处理时间使得等离子体有着很强的市场竞争力。图 1 及图 2 显示的等离子体系统可应用于风量为 20, 000-50, 000 m³/h 的工业除臭。

3.3 生物质燃气的净化处理

随着全球对 CO₂ 排放的限制及能源的紧缺, 可再生的生物质清洁能源越来越受到重视, 生物质气化技术是高效利用生物质的重要途径[9]。从生物质气化炉生成的粗燃气含污染物 NH₃、HCN、HCl、H₂S、颗粒及各种芳香烃焦油, 焦油的成份十分复杂, 有酚、萘、苯、苯乙烯等。随燃气温度的下降, 重烃及轻烃相继从燃气中凝结出来, 同固体杂质混合形成结实的灰垢, 堵塞管道, 很难清除, 是燃气净化最头痛的问题。目前采用的净化技术主要有水洗、过滤、热分解及催化分解。水洗除焦既浪费能量又造成二次水污染, 过滤效率低, 热分解需 1100 度以上的高温, 如果催化剂的寿命能得到改善, 高温催化分解会有较好的发展前景, 目前仍处于研究阶段。

在过去的五年中, 流光电晕放电等离子体同时除尘除焦的研究取得了可喜的进展, 图 7 显示一高温生物质燃气电晕放电等离子体净化器[10]。电晕放电可同时除尘分解氧化焦油, 同催化剂并用不仅可减少电耗, 改善催化剂的效果, 而且可降低催化剂的使用温度实现催化剂的再生。在燃气温度为 200-500℃时, 等离子体的能耗在 100J/L 左右, 同催化剂并用可进一步减少能耗, 目前正

进行着更详细的研究。结合高低温流光放电等离子体有望实现生物质燃气的高度净化。除生物质燃气净化外，这一技术也可用于煤气的净化，在今后的三五年中，这项技术可望得到应用。



图 6, 5000 m³/h 移动式等离子体净化器

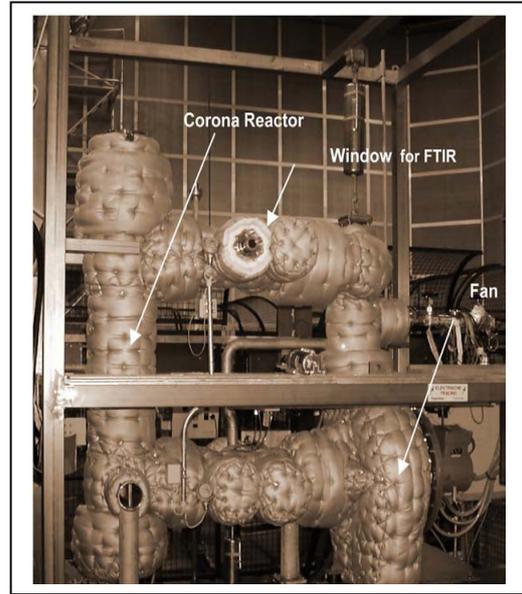


图 7, 高温生物质燃气等离子体净化器

3.4 水的净化

目前有关水的等离子体净化研究主要集中在以下内容: 脉冲流光放电处理低浓度有机污染物及灭菌 [11,12], 脉冲火花式放电等离子体处理高浓度有机污染物及灭菌 [13,14]。反应器为单相也可为复相, 液相中的脉冲流光放电利用低能量高频率的短脉冲电源, 脉冲火花式放电等离子体则利用高能量低频率的长脉冲电源。图 8 可能是目前最大的全固体开关中低频脉冲电源 [2], 单次放电能量为 10-20 kJ/pulse, 峰值电流为 20-45 kA。从 2002 年引进市场至今, 应用范围在不断扩大。

脉冲流光放电水处理同 $O_3+H_2O_2+UV$ 高级氧化技术很类似, 主要靠自由基及 UV 辐射, 由于脉冲流光放电等离子体能直接在液相或气液界面产生自由基及 UV 辐射, 系统变得简单方便。高能量的脉冲火花式放电等离子体不仅可产生很强的 UV 辐射而且可产生很强的压力波无二次污染是理想的灭菌技术。



图 8, 10-20 kJ/pulse & 20-45 kA 全固体开关电源

4. 结论

经过近二十年的研究开发, 流光放电低温等离子体产业化的主要核心技术问题已基本解决, 关键设备已开始生产, 小型号产品已开始应用。目前的工作重心是如何实现该技术的产业化及开拓市场。相信在不远的将来, 等离子体在环保方面的应用会得到普及。

致谢: 作者感谢广东杰特科技发展有限公司, 金华中荷环保科技有限公司, Eindhoven University of Technology, Geo-Resource, Envitech, Korea Cottrell 等同事们的合作及支持, 本文的部分研究得到国家 863 计划的资助。

5. 参考文献

1. H.H. Kim, "Non-thermal plasma processing for air pollution control: a historical review, current issues, and future prospects", *Plasma Processes and Polymers*, Vol.1 (2004) 91-110.
2. K. Yan, G. J.J. Winands, S.A. Nair, E.J.M. van Heesch, A.J.M. Pemen, and I. de Jong, "Evaluation of pulsed power sources for plasma generation", *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, Vol 7, No2, (2004) 116-122.
3. K. Yan, E.J.M. van Heesch, A.J.M. Pemen, and P.A.H.J. Huijbrechts, "From chemical kinetics to streamer corona reactor and voltage pulse generator", *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Vol. 21, No 1, (2001) 107-137.
4. K. Yan, G.J.J. Winands, S.A. Nair, E.J.M. van Heesch, and A.J.M. Pemen, "From electrostatic precipitation to corona plasma system for exhaust gas cleaning", 9th Int. Conf. on Electrostatic Precipitation, May 17-22, 2004, South Africa.
5. K. Yan, "Corona plasma generation", PhD Thesis, Technische Universiteit Eindhoven, The Netherlands, 2001, <http://alexandria.tue.nl/extra2/200142096.pdf>.
6. K. Yan, S. Kanazawa, T. Ohkubo, and Y. Nomoto, "Oxidation and reduction processes during NO_x removal with corona induced non-thermal plasma", *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Vol 19 (1999) 421-443.
7. R. Li, K. Yan, J. Miao, and X. Wu, "Heterogeneous reactions in flue gas Desulfurization by non-thermal plasmas", *Chemical Engineering Science*, Vol 53 (1998) 1529-1540.
8. G.J.J. Winands, K. Yan, S. A. Nair, A.J.M. Pemen, and E.J.M. van Heesch, "Evaluation of corona plasma techniques for industrial applications: HPPS and DC/AC systems", *Plasma Processes and Polymers*, Vol 2 (2005) 232-237.
9. 马隆龙, 吴创之, 孙立, "生物质气化技术及其应用", 化学工业出版社, 2003 年.
10. S. A. Nair, K. Yan, A.J.M. Pemen, G.J.J. Winands, F.M. van Gompel, H.E.M. van Leuken, E.J.M. van Heesch, K.J. Ptasinski, A.A.H. Drinkenburg, "A high-temperature pulsed corona plasma system for fuel gas cleaning", *Journal of Electrostatics*, 61 (2004) 117-127.
11. W. F. L. M. Hoeben, "Pulsed corona-induced degradation of organic materials in water"; PhD Dissertation, Eindhoven University of Technology, The Netherlands, 2000.
12. A. Mizuno and Y. Hori, "Destruction of living cell by pulsed high-voltage application", *IEEE Trans on Industry Applications*, Vol 24 N 3 (1988) 387-394.
13. A.M. Anpilov, E.M. Barkhudarov, N. Christofi, V.A. Kop'ev, I.A. Kossyi, M.I. Taktakishvili, Y. Zadiraka, "Pulsed high voltage electric discharge disinfection of microbially contaminated liquids", *Letters in Applied Microbiology*, 35 (2002) 90-94.
14. W.K. Ching, A.J. Colussi, H.J. Sun, H. Nealon, and M.R. Hoffmann, "Escherichia coli disinfection by electrohydraulic discharges", *Environmental Science Technology*, 35 (2001) 4139-4144.